

氮分子固体中配位环境对其分子振动的影响

曹山 黎军 刘元琼 王凯 林伟 雷海乐

Effect of local coordination environment on molecule vibration in N_2 -molecule solid

Cao Shan Li Jun Liu Yuan-Qiong Wang Kai Lin Wei Lei Hai-Le

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 65, 033103 (2016) DOI: 10.7498/aps.65.033103

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.033103>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2016/V65/I3>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

VN 分子 R 线系跃迁结构的研究与分析

Studies on the R-branch emission spectral lines of VN molecules

物理学报.2013, 62(23): 233301 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.233301>

用预言振转跃迁谱线的新公式研究 AuO 分子电子跃迁 P 支的高激发态发射谱线

Study on P-branch emission spectral lines of AuO molecule using improved analytical formula

物理学报.2013, 62(21): 213301 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.213301>

VO 分子 ${}^2\Delta_{3/2}$ - $1^2\Delta_{3/2}$ 电子跃迁 P 线系发射谱线的研究

The P-branch emission spectral lines in the ${}^2\Delta_{3/2}$ - $1^2\Delta_{3/2}$ system of VO molecule

物理学报.2012, 61(17): 173301 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.173301>

Cl_2^+ 离子 R 支跃迁光谱的理论研究

Theoretical study of the R-branch transition spectral lines of ${}^{35}Cl_2^+$ ion

物理学报.2012, 61(9): 093301 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.093301>

CO 电子基态 P 线系跃迁谱线的理论研究

P-branch spectral lines of rovibrational transitions of CO molecule in ground state

物理学报.2011, 60(6): 063301 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.60.063301>

氮分子固体中配位环境对其分子振动的影响

曹山¹⁾²⁾ 黎军¹⁾ 刘元琼¹⁾ 王凯¹⁾ 林伟¹⁾ 雷海乐^{1)†}

1)(中国工程物理研究院激光聚变研究中心, 绵阳 621900)

2)(西南科技大学材料科学与工程学院, 绵阳 621010)

(2015年8月18日收到; 2015年11月6日收到修改稿)

研究了孤立氮分子与处于氮分子固体中氮分子之间的振动频率差异. 基于 α -N₂晶体结构建立了5种不同氮分子数的氮分子固体团簇模型, 采用密度泛函理论计算了孤立自由氮分子及各固体模型中氮分子的振动频率, 并对它们的频率进行了比较和讨论. 比较发现: 受集体效应的影响, 处于分子固体模型中的所有氮分子的键长较孤立自由氮分子的键长更短, 振动频率更高; 就固体模型本身而言, 分子数越多, 平均振动频率越大, 而且, 内部氮分子的振动频率总是大于表面氮分子的振动频率, 整体来说, 频率大小关系为 $v_{\text{内部}} > v_{\text{表面}} > v_{\text{孤立}}$. 讨论分析认为这种频率差异主要是由于孤立自由氮分子、固体表面和内部分子的配位关系不同引起的; 表面分子存在大量配位缺陷, 与其相互作用的分子相对较少, 氮分子键力较弱, 从而频率更低.

关键词: 氮分子固体, 振动频率, 密度泛函理论

PACS: 31.70.Ks, 33.15.Mt, 63.20.dk

DOI: 10.7498/aps.65.033103

1 引言

氮分子是空气中含量最大的成分, 它具有简单的结构和很高的稳定性, 是作为基础科学研究的理想分子之一. 单个孤立的氮分子不具有红外活性, 在几个大气压力下, 氮分子气体所表现出的红外活性主要是由于氮分子之间相互碰撞诱导了分子偶极距变化引起的, 而该碰撞以二元碰撞为主^[1,2]. 早期对压力下氮分子气体红外吸收谱的研究^[1-4]发现其基频吸收频率约为 2331 cm^{-1} , 理论上采用非简谐近似方法对单个孤立氮分子的振动频率计算^[5]得到基频吸收频率约为 2330 cm^{-1} , 二者具有很好的一致性, 说明在氮分子气体中, 由碰撞诱导出的氮分子的红外吸收频率与单个孤立氮分子的振动频率近乎相同. 然而, 在氮分子固体中, 氮分子被有序地固定在晶体结构的格点上, 分子间距较气态时更短, 此时各分子必然能够“感受”到来自其他分子的作用力, 从而对氮分子的振动造成一

定影响, 此时, 氮分子的的振动行为更加复杂. 早期有研究^[6,7]对 α -N₂红外吸收谱测量中得到的强吸收带位于 $2350\text{--}2410\text{ cm}^{-1}$, 由此可知, 相比于氮分子气体, α -N₂晶体中的氮分子振动频率发生了蓝移. 还有研究^[8-10]基于晶格动力学方法研究了 α -N₂中的晶格振动行为, 但他们的研究主要集中在与晶格振动(平动、转动)相关的热力学等性质上, 而其中氮分子的伸缩振动没有进行深入研究. 本文根据 α -N₂的晶体结构及其晶胞参数建立了氮分子固体模型, 采用第一性原理的方法从理论上计算了单个孤立氮分子及模型中氮分子的振动频率, 发现固体模型中氮分子的振动频率较单个孤立氮分子的振动频率确实发生了蓝移, 而且就固体模型本身来看, 其内部氮分子的振动频率较表面氮分子更大. 通过对氮分子固体的结构性能研究, 可以检验和发展凝聚态物理基本理论, 探索新的凝聚态现象和机理; 同时, 探索一条氮分子固体的制备技术路线, 以期用于氮分子的高压状态方程物理研究.

† 通信作者. E-mail: hailelei@caep.ac.cn

2 方 法

2.1 模 型

常压下, 低温氮分子固体有两种晶相结构^[11], 即 β 相(35.6—63.15 K)和 α 相(≤ 35.6 K), 其中高温 β 相为一种无序的密排六方结构, 而低温 α 相为有序的面心立方结构, 空间群为 $Pa\bar{3}$ ^[12,13], 其中的氮分子朝着晶胞的不同体对角线([111])方向, 其晶胞示意图见图1. 本文以 α 相为对象, 以其结构及参数为基础, 建立固体团簇模型研究氮分子固体中氮分子的振动行为.

我们建立了5种氮分子固体模型, 分子数量分别为23, 30, 38, 50, 63, 下文中分别以 N_{46} , N_{60} , N_{76} , N_{100} , N_{126} 表示, 它们的结构示意图见图2. 其中图2(a), (c), (e)分别拥有2, 4, 8个晶胞; 图2(b),

(d)分别介于2和4与4和8之间. 模型中氮分子所采用的键长为单个孤立气态氮分子的键长, 约为1.09 Å, 晶胞参数采用文献推荐值5.66 Å^[8], 且每个模型中至少有一个氮分子被与其配位的12个氮分子所包围.

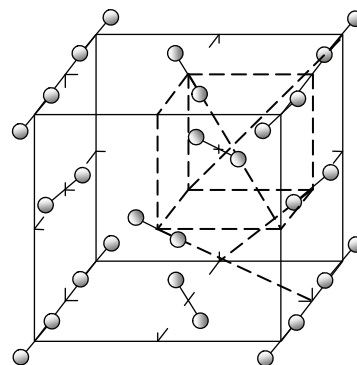


图1 α - N_2 的晶胞结构示意图

Fig. 1. The geometrical structure of an α - N_2 cell.

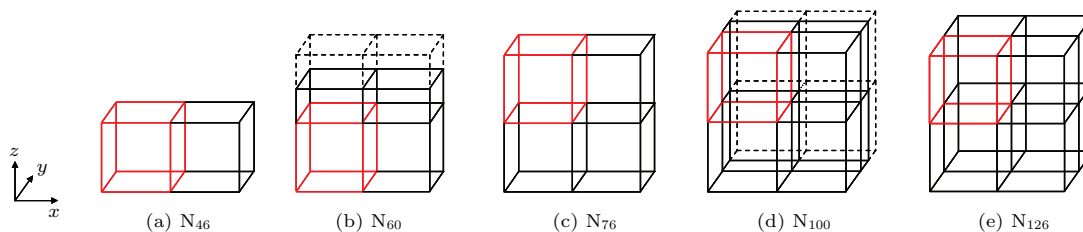


图2 (网刊彩色) 氮分子固体模型结构示意图 红色线框表示模型中的一个晶胞单元, 虚线框表示该区域无分子, 仅作为参考线

Fig. 2. (color online) The schematic geometry of modeled N_2 -molecule solids. Red lines represent a crystal cell and the dash lines are plotted to denote the zone where without molecules.

2.2 计算方法

本文的计算使用 Gaussian03 程序包完成. 为了使计算结果具有可比性, 不同分子数的模型均采用密度泛函理论(DFT)中的B3LYP(采用LYP相关函数的Becke三参数混合泛函)方法在6-31 G基组上进行计算. 在DFT中, 频率计算是通过建立以能量对核位置的二阶微分为元素所构成的矩阵, 然后求解该矩阵的本征值及本征矢量得到的. 对于一个包含 N 个原子的体系, 其能量是以 $3N$ 个核坐标为参数的函数, 将这些坐标写为含 $3N$ 个元素的矢量 $r = (r_1, \dots, r_{3N})$, 设处在 r_0 时这些原子处于平衡状态, 并定义新坐标为 $x = r - r_0$, 此时, $\partial E/\partial x = 0$, 略去高阶项的能量对核位置的泰勒展开式可以表示为^[14,15]

$$E = E_0 + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} \sum_{j=1}^{3N} \left[\frac{\partial^2 E}{\partial x_i \partial x_j} \right]_{x=0} x_i x_j.$$

定义

$$H_{ij} = \left[\frac{\partial^2 E}{\partial x_i \partial x_j} \right]_{x=0},$$

则用 H_{ij} 定义的 $3N \times 3N$ 矩阵就为Hessian矩阵. 若将与第 i 个坐标有关的力记为 F_i , 第 i 个坐标的原子质量记为 m_i , 则根据经典力学定律有 $F_i = m_i(d^2x_i/dt^2)$, 该力同时与 N 个原子的能量有关, 即 $F_i = -\partial E/\partial x_i$. 可以用矩阵来表示以上几式得到的运动方程

$$\frac{d^2x}{dt^2} = Ax,$$

其中矩阵 A (称为质量加权的Hessian矩阵)的元素为 $A_{ij} = H_{ij}/m_i$, 该矩阵的本征矢量与本征值就确定了振动方向和振动频率.

3 结果与讨论

我们首先对各模型的结构进行了完全几何优化,再用同样的方法计算了各模型中氮分子的振动频率.表1列出了采用两种理论方法在相同的基组(6-31G)下优化后得到的单个孤立氮分子的键长及不同的分子固体模型中氮分子的平均键长.

由表中数据可看出,采用两种理论方法优化后得到的各分子数结构中分子的平均键长与实验上得到的氮分子键长 1.098 \AA ^[16]相比,优化后分子平均键长整体偏大(B3LYP)和偏小(HF).由此可知,理论方法的选择对分子的平均键长具有较大的影响;然而,两种方法得到的键长均有随分子数的增多而有所减小的规律.其中采用B3LYP方法计算得到的单个孤立氮分子的分子键长较实验值高了约 0.02 \AA ,误差约为1.6%.我们利用可视化软件对计算后的模型进行了仔细观察后发现:处于结构表面的分子方位发生了较大的变化,而内部分子的方位与优化前给出的方位非常接近.表面分子与内部分子相比较存在着配位缺陷,与其相互作用的分子更少,这就使表面分子在原来的方位上受力不均匀,为了达到一种新的低能稳定状态从而发生较大

的方位变化.图3给出了计算出的各个模型的红外吸收谱,可以看到它们的吸收峰位差异甚小,几乎相同,吸收强度随分子数的增大而增强.前面提到,单个孤立氮分子振动频率与氮分子气体的红外吸收频率非常接近,若我们将单个孤立氮分子的振动频率近似看作氮分子气体的红外吸收峰所在位置(2352.2 cm^{-1}),则可以知道, $\alpha\text{-N}_2$ 的红外吸收峰发生了蓝移(2354.4 cm^{-1}).

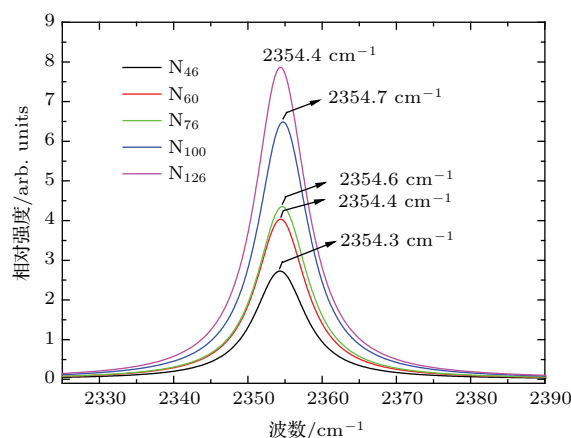


图3 (网刊彩色) 计算的氮分子的红外吸收谱
Fig. 3. (color online) The calculated infrared spectra of N_2 molecules.

表1 采用两种理论方法优化后的各模型中氮分子的平均键长(单位为 \AA)

Table 1. The average bond length of a nitrogen molecule calculated using the two different methods (in units of \AA).

方法	分子数					
	1	23	30	38	50	63
B3LYP	1.118370	1.118081	1.118052	1.118030	1.118010	1.118004
HF	1.089126	1.088997	1.088990	1.088985	1.088977	1.088809

为了便于讨论集体效应对氮分子振动频率的影响,我们统计出了各固体模型中所有氮分子的平均振动频率及平均键长,它们随分子数量的变化如图4所示.

从图4中可以看到,处于固体模型中的氮分子平均键长较单个孤立氮分子键长更短,而频率更高,这可能是 $\alpha\text{-N}_2$ 的红外吸收峰较氮分子气体发生了蓝移的原因之一.就模型中来看,随模型分子数的增多,氮分子的平均键长逐渐减小,而平均振动频率逐渐增加,这可能是键长减小使分子键力常数增加造成的.根据非谐振子模型,分子振动频率

与力常数成正比,振动频率将随分子键长的减小而增加,因此我们认为分子键长的变化可能是分子振动频率变化的一个原因^[17].由于构建的模型尺寸非常小,必然会表现出明显的小尺寸效应,因此我们将不同尺寸的模型分为内部与表面两部分,并得到了该两部分氮分子的平均振动频率,如图5所示.

由图5(a)可以看到,随分子数的增多,各模型的内部分子平均振动频率大小非常接近,表面分子的平均振动频率除 N_{126} 偏离较大外,其余结构的频率也比较接近.然而,可以明显地看出,每种模

型的表面分子平均振动频率均比内部分子的平均振动频率低. 内部与表面分子的主要差别在于内部分子具有完整的配位关系(在本结构中为12), 而表面分子均存在配位缺陷, 且其第二、第三邻居数也比内部分子少, 高的配位数将使分子键增强, 表现

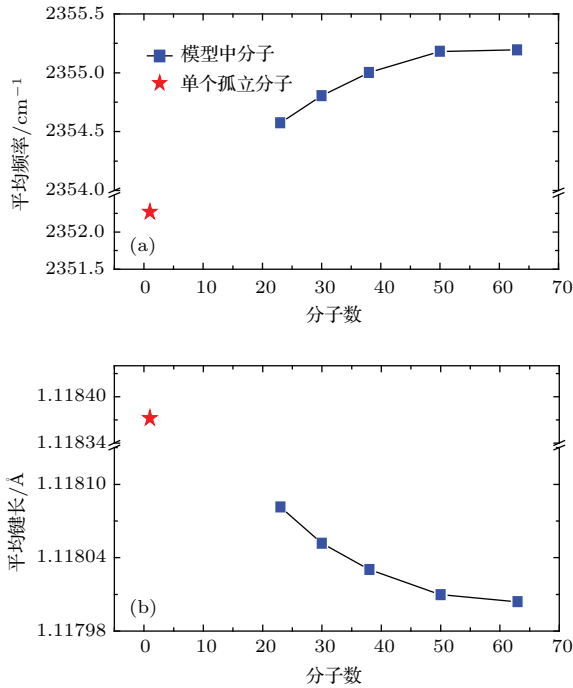


图4 (a) 各模型中分子的平均振动频率; (b) 各模型中分子的平均键长
Fig. 4. (a) The average vibrational frequencies of molecules for each model; (b) the average bond length of a molecule for each model.

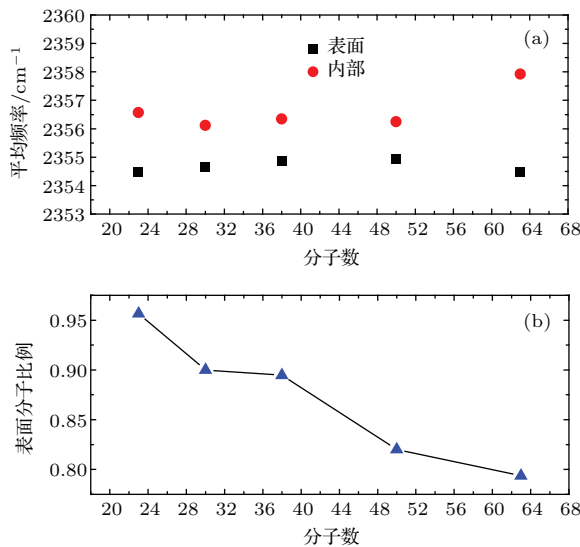


图5 (a) 各模型中表面和内部分子的平均振动频率; (b) 各模型中表面分子比例
Fig. 5. (a) The average vibrational frequencies of surface and inner molecules for each model; (b) the fraction of surface molecules for each model.

出高的振动频率. 随着分子数的增多, 模型内部分子数量所占比例逐渐增大(如图5(b)), 即内部分子数量增加得更快, 因此分子数多的模型中所有分子的平均振动频率更高, 这也从一定程度上解释了图4中为什么会发生分子平均振动频率随分子数量增加而增大的情况. 事实上, 对于 N_{126} , 我们可以将 N_{126} 中分子的振动频率由内到外分为三层, 中心、中层及表层, 这三层的平均频率大小如图6所示. 可以看到, 从表面到内部, 分子频率逐渐增大, 而除表面层分子存在配位缺陷外, 中层和中心的分子均具有完整的第一配位关系, 然而它们的频率却有明显的差别, 即 $v_{\text{中层}} < v_{\text{中心}}$, 这说明分子的振动频率除了与第一邻居数(配位数)有关, 还可能与第二、第三邻居数有关. 由于内部分子具有高的邻居数, 因此, 我们认为这些分子相比于低邻居数的分子受到了更强的力场作用, 这将使分子键长略有减小, 键力常数增大, 从而导致频率较高^[18-20], 而表面分子由于键力较弱, 因此其频率较低.

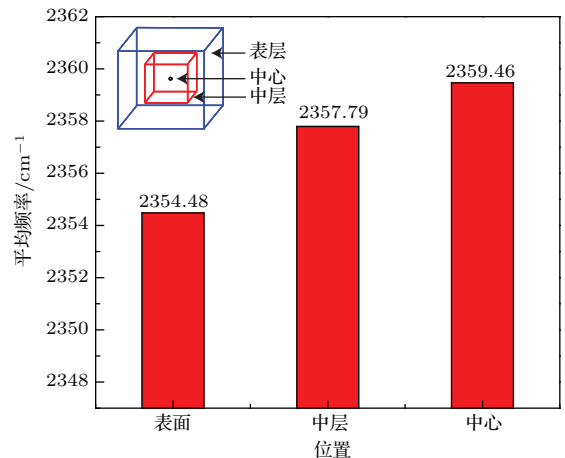


图6 (网刊彩色) N_{126} 中不同位置氮分子的平均振动频率, 插图为分层位置示意图
Fig. 6. (color online) The average vibrational frequencies of different sites in N_{126} . The different sites in N_{126} model are illustrated in the insert.

4 结 论

采用密度泛函理论中的B3LYP方法计算了不同分子数的 $\alpha\text{-N}_2$ 固体模型中氮分子的振动频率. 结果表明: 由于集体效应, 处于 $\alpha\text{-N}_2$ 固体中的所有氮分子的振动频率较单个孤立氮分子的振动频率更高, 而键长更短, 这导致 $\alpha\text{-N}_2$ 固体相比于氮分子气体的红外吸收峰发生蓝移; 而就计算的模型本身

来看, 处于表面的氮分子(存在配位缺陷)总是比内部的氮分子(具有高配位数)振动频率低, 总体来说它们的频率大小关系有 $\nu_{\text{内部}} > \nu_{\text{表面}} > \nu_{\text{孤立}}$. 我们认为集体效应强化了氮分子的键力, 使 $\alpha\text{-N}_2$ 中的氮分子具有较大的力常数, 从而导致固体模型中氮分子的振动频率较单个孤立氮分子振动频率高, 而键力大小由于固体模型表面和内部分子的配位情况不同而使键力的强化程度存在差异, 这种差异导致了表面分子振动频率较低, 而内部分子的振动频率较高. 本文计算的分子数量较实际分子固体是极少的, 因此该计算仅能对氮分子处于局部环境中与周围分子相互作用所表现出来的局部现象做定性的描述, 若能在计算中加入色散校正, 且能计算更多分子数的体系, 则有望得到更准确的结果. 另外, 需要指出的是, 虽然采用不同的理论方法计算得到的结果会有所差异, 但不影响红外吸收计算结果的变化规律.

参考文献

- [1] Sheng D T, Ewing G E 1971 *J. Chem. Phys.* **55** 5425
- [2] Shapiro M M, Gush H P 1966 *Can. J. Phys.* **44** 949
- [3] Crawford M F, Welsh H L, Locke J L 1949 *Phys. Rev.* **75** 1607
- [4] Reddy S P, Cho C W 1965 *Can. J. Phys.* **43** 2331
- [5] Cao S, Liu J P, Li J, Wang K, Lin W, Lei H L 2015 *Acta Phys. Sin.* **64** 073301 (in Chinese) [曹山, 刘江平, 黎军, 王凯, 林伟, 雷海乐 2015 物理学报 **64** 073301]
- [6] Smith A L, Keller W E, Johnston H L 1950 *Phys. Rev.* **79** 728
- [7] Jodl H J, Loewen W, Griffith D 1987 *Solid State Commun.* **61** 503
- [8] Andersont A, Sun S T, Donkersloot M C A 1970 *Can. J. Phys.* **48** 2265
- [9] Luty T, Pawley G S 1974 *Chem. Phys. Lett.* **28** 593
- [10] Cardini G, O'Shea S F 1985 *Phys. Rev. B* **32** 2489
- [11] Scott T A 1976 *Phys. Rep.* **27** 89
- [12] Venables J A, English C A 1974 *Acta Cryst. B* **30** 929
- [13] Bolz L H, Boyd M E, Mauer F A, Peiser H S 1959 *Acta Cryst.* **12** 247
- [14] Sholl D S, Sreckel J A (translated by Li J, Zhou Y) 2014 *Density Functional Theory* (BeiJing: National Defence Industry Press) p119 (in Chinese) [萧 D S, 斯特克尔 J A 著 (李健, 周勇 译) 2014 密度泛函理论 (国防工业出版社) 第119页]
- [15] Lin M H 2004 *Calculation Methods and Application of Quantum Chemistry* (BeiJing: Science Press) p60 (in Chinese) [林梦海 2004 量子化学计算方法与应用 (科学出版社) 第60页]
- [16] English C A, Venables J A 1974 *Proc. R. Soc. Lond. A* **340** 57
- [17] Sun D Y, Gong X G, Wang X Q 2001 *Phys. Rev. B* **63** 193412
- [18] Lei H L, Li J, Liu Y Q, Liu X 2013 *EPL* **101** 46001
- [19] Meyer R, Lewis L J, Prakash S, Entel P 2003 *Phys. Rev. B* **68** 104303
- [20] Wolf D, Wang J, Phillpot S R, Gleiter H 1995 *Phys. Rev. Lett.* **74** 4686

Effect of local coordination environment on molecule vibration in N₂-molecule solid

Cao Shan¹⁾²⁾ Li Jun¹⁾ Liu Yuan-Qiong¹⁾ Wang Kai¹⁾ Lin Wei¹⁾ Lei Hai-Le^{1)†}

1) (Research Centre of Laser Fusion, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China)

2) (Department of Material Science and Engineering, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China)

(Received 18 August 2015; revised manuscript received 6 November 2015)

Abstract

The vibration feature in a molecule solid is an important character of its structure. The different vibration frequencies of isolated nitrogen molecule (N₂) and nitrogen molecule in the solid state are explored. Five solid-cluster models with the different numbers of nitrogen molecules (N₄₆, N₆₀, N₇₆, N₁₀₀, and N₁₂₆) are constructed on the basis of α -N₂ crystal structures. The density functional theory is used to calculate the vibration frequencies of nitrogen molecules. The calculated infrared spectra and average vibration frequencies (AVFs) of the optimized structures for the five models are compared with each other. The results indicate that the AVF of nitrogen molecule in solid model is higher than that of isolated nitrogen molecule due to the collective effect. It is found that the AVF increases with increasing the number of molecules. The AVF of the inner molecules is always higher than that of surface molecules in the solid. On a whole, the vibration frequencies are ordered as $v_{\text{inner}} > v_{\text{surface}} > v_{\text{isolated}}$ for each case. The local coordination environment is believed to be mainly responsible for the differences in frequency among the isolated, surface and inner molecules. The bond length of molecule in solid is shorter than that in an isolated molecule, thus resulting in a stronger bond force and a higher vibration frequency. Similarly, due to a smaller number of molecules interacting with surface molecules, the bond force between molecules in the solid surface is weaker, thus resulting in a lower vibration frequency than in the inner region of solid.

Keywords: N₂-molecule solid, vibration frequency, density functional theory

PACS: 31.70.Ks, 33.15.Mt, 63.20.dk

DOI: 10.7498/aps.65.033103

† Corresponding author. E-mail: hailelei@caep.ac.cn